

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04697435  
ADHESIVE FLUOROPOLYMER AND LAMINATE PREPARED BY USING THE SAME

PUB. NO.: 07-018035 [JP 7018035 A]  
PUBLISHED: January 20, 1995 (19950120)  
INVENTOR(s): NISHI EIICHI  
APPLICANT(s): ASAHI GLASS CO LTD [000004] (A Japanese Company or  
Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 05-187263 [JP 93187263]  
FILED: June 30, 1993 (19930630)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To obtain the polymer having high adhesion to another organic or inorganic material by grafting an unsaturated carboxylic acid onto a tetrafluorethylene/perfluoroalkyl vinyl ether copolymer.

CONSTITUTION: The polymer is obtained by grafting at least one compound selected from among an unsaturated carboxylic acid, its anhydride and its ester (e.g. maleic anhydride) onto a tetrafluorethylene/perfluoroalkyl vinyl ether copolymer. The grafting reaction can be performed in a solution or in a molten state and can be continuously performed in a molten state in, e.g. an extruder. This polymer is chemically bonded to another inorganic or organic material when it is laminated with it, and therefore can provide a laminate in which the components are firmly bonded to each other as compared with the conventional ones.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 1 8 0 3 5

(43) 公開日 平成7年(1995)1月20日

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 259/08	MQ J			
C 0 9 J 151/00	J D H			

審査請求 未請求 請求項の数 4

F D

(全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平5-187263

(22) 出願日 平成5年(1993)6月30日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 西 栄一

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 含フッ素接着性ポリマーおよびそれを用いた積層体

(57) 【要約】

【構成】 テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合系ポリマーに不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルから選択された1種以上の化合物がグラフトされた含フッ素接着性ポリマーおよびそれを用いた積層体。

【効果】 強固な接着力と上記共重合系ポリマーの優れた特性を有し、各種の積層フィルム、金属、セラミクス、コンクリート等の被覆等により各種の産業分野で用いることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合系ポリマーに不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルから選択された 1 種以上の化合物をグラフト共重合してなる含フッ素接着性ポリマー。

【請求項 2】請求項 1 のポリマーと他のポリマー層との積層体。

【請求項 3】請求項 1 のポリマーと無機材料との積層体。

【請求項 4】請求項 1 のポリマーを接着層とする無機材料と他のポリマーとの積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は含フッ素接着性ポリマーおよびそれを用いた積層体に関し、詳しくは熔融成形、加熱、コーティング等の際に他の有機または無機材料に対して接着性の良好な含フッ素接着性ポリマーおよびそれを用いた積層体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合系ポリマーは耐薬品性、耐候性、表面特性等に優れるため幅広い分野で用いられ、金属やガラス等の無機材料や、天然または合成樹脂類等の有機材料との接着や表面処理に用いられることが多い。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、それらの方法では物理的に両者を接着させるため、対象とする物質により、接着力にばらつきが見られたり、不十分であることが多く、また、接着物が耐薬品性や耐水性に劣る等の問題があった。また、さらに強固に接着させるためにはプライマーを用いたり、表面処理を行う必要があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の課題を解決すべくなされたものであり、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合系ポリマーに不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルから選択された 1 種以上の化合物をグラフト共重合してなる含フッ素接着性ポリマーを提供する。

【0005】本発明に用いられるテトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル系ポリマーは、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとが 99.5/0.5~90/10 (モル比) の割合で共重合されたもので、さらに 1 種またはそれ以上のフッ素含有のオレフィンや炭化水素系のオレフィンを共重合してもよい。

【0006】共重合可能なオレフィンとしては、プロピレン、ブテン等の  $\alpha$ -オレフィン、ヘキサフルオロプロペン、フッ化ビニリデン、パーフルオロブチルエチレ

ン、トリフルオロクロロエチレン等の含フッ素オレフィン、エチルビニルエーテル、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル等のビニルエーテル類、含フッ素アクリレート類等が挙げられる。これらのオレフィンを共重合する際には、ポリマー中に 50 モル%以下の範囲内で共重合されることが好ましい。

【0007】テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル系ポリマーの分子量は特には限定されないが、室温で液状の低分子量物から高分子量のゴムや熱可塑性樹脂の範囲において使用可能である。

【0008】テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル系ポリマーの製造に際しては、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の従来公知の各種重合方法はすべて採用可能である。

【0009】ここで、ポリマーに接着性の官能基として不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルから選択された 1 種以上の化合物がグラフトされることが重要である。これらの化合物が導入されることにより従来接着が十分でないものや、接着が不可能であったものに対しても大きな接着力が得られる。

【0010】グラフトされる化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロ無水フタル酸ジメチル等が挙げられる。これらは単独で、または 2 種以上の組み合わせで用いられる。これらのなかでも、不飽和カルボン酸またはその無水物、特に無水マレイン酸が好ましく用いられる。

【0011】上記のグラフトされる化合物の使用量は、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合系ポリマー 100 重量部に対して 0.1~10 重量部、好ましくは 0.2~5 重量部の範囲である。

【0012】テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合系ポリマーに上記の化合物をグラフトする方法としては、ラジカル開始剤の存在下に両者を反応させる方法や、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合系ポリマーを重合する際に共重合する方法等が採用可能であるが、前者の方法が好ましく採用される。

【0013】グラフト化反応は、溶液に行うこともできるし、また、熔融状態で行ってよい。熔融状態で行う場合には、押し出し機等の中で連続的に行うことが

でき効率的である。

【0014】グラフト反応に使用されるラジカル開始剤は半減期が1分となるような分解温度が120～300℃の範囲にあるものが好ましく用いられ、具体的にはベンゾイルパーオキシド、ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (パーオキシベンゾエート) ヘキシ-3, 1, 4-ビス (t-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーアセテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキシ-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、t-ブチルパーベンゾエート、t-ブチルパーフェニルアセテート等が挙げられる。

【0015】例えば、押し出し機等で加熱し、熔融状態で数秒～数時間の滞留時間の範囲で混合しながらグラフト反応を行うことにより、目的のポリマーが得られる。

【0016】本発明の含フッ素接着性ポリマーは、その性能を損なわない範囲において、ガラス繊維、炭素繊維、金属酸化物、カーボン等の充填剤や顔料、紫外線吸収剤、その他用途に応じて任意の添加剤を混合することが可能である。また、他のフッ素樹脂や熱可塑性樹脂等とブレンドして使用してもよい。

【0017】こうして得られた含フッ素接着性ポリマーは、押し出し、共押し出し、インフレーションやコーティング、金型等を用いるインサート成形等の従来公知の方法により他の有機または無機材料に積層、または接着させることが可能である。

【0018】それらの方法により、例えば、本発明のポリマーと他のポリマーとの2層の積層フィルム、本発明のポリマーを接着層として両面に他のポリマーを積層させた3層以上の積層体、本発明のポリマーを被覆させた金属、ガラスやセラミクス等の無機材料、本発明のポリマーを接着層とし他のポリマーを被覆させた金属、ガラスやセラミクス等の無機材料等が得られる。

【0019】また、本発明の含フッ素接着性ポリマーは、粉体の表面処理や塗料としても使用可能である。

#### 【0020】

【作用】テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合系ポリマーに不飽和カルボン酸、その酸無水物またはそのエステルをグラフト化することにより、他の無機または有機材料と積層させる際に化学的に接着し、従来と比較して強固に接着した積層体

#### 【0021】

【実施例】本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施例中、部とは重量部を示す。

#### 【0022】実施例1

アフロンプFA (P-66) (テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル/パーフルオロブチルエチレン=98/1/1 (モル比)、旭硝子製) 粉体100部、無水マレイン酸1.5部、ジクミルパーオキシド1.5部をあらかじめ均一に混合し、2軸の押し出し機を用いて、300℃、滞留時間1分で熔融混合して無水マレイン酸がグラフトされたポリマーを得た。これを370℃で0.1mmのフィルムに成形した。このフィルムにナイロンパウダー5016XHP (ナイロン12、東レ製) を用いて240℃で0.1mmのナイロン層を積層し、2層の積層フィルムを得た。この積層フィルムの剥離強度は8.5kg/cmであった。また、燃料油Cに40℃で70時間浸漬後の剥離強度は7.9kg/cmであった。

#### 【0023】実施例2

実施例1で得られたポリマーを330℃でガラスに0.2mmの厚さに積層した。この積層体の剥離強度は5kg/cmであった。

#### 【0024】比較例1

実施例1でアフロンプFA (P-66) をそのまま用いる以外は実施例1とまったく同様にして積層フィルムを得た。このフィルムの剥離強度は2kg/cmであった。

#### 【0025】比較例2

実施例2でアフロンプFA (P-66) をそのまま用いる以外は実施例2とまったく同様にして積層体を得た。この積層体の剥離強度は1.8kg/cmであった。

#### 【0026】

【発明の効果】本発明は、接着性の良好なテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合系ポリマー、およびそれを用いた積層体を提供するものであり、本発明による工業的利益は極めて大きい。本発明により得られる積層体は、強固な接着力とテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合系ポリマーの優れた特性を有し、各種の積層フィルムや金属、セラミクス、コンクリート等の被覆による耐薬品性、耐溶剤性、耐油性、ガスバリアー性、撥水性、撥油性、耐候性、耐腐食性、防水性、防汚性等の付与、無機材料と有機材料との接着等により各種の産業分野で用いることができる。